Ueber einige Orthopiperide organischer Monocarbonsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Basel

von

Julius Buss

aus Saltillo (Mexiko).

Würzburg.

ANTON BOEGLER'SCHE BUCHDRUCKEREI

1889.

Vorliegende Arbeit wurde im chem. Laboratorium der Universität Bonn auf Veranlassung und unter liebenswürdiger Leitung des Herrn Geh. Reg.-Rath Professor Dr. *A. Kekulé* begonnen.

Sei es mir vergönnt, an dieser Stelle ihm, meinem hochverehrten Lehrer, meinen aufrichtigsten und herzlichsten Dank auszusprechen für die gütige Unterstützung und die vielseitige Anregung, welche er mir bei Durchführung dieser Untersuchungen zu Theil werden liess!

Meinen verbindlichsten Dank ferner Herrn Professor Dr. *A. Hantzsch*, dessen gütige Erlaubnis es mir ermöglichte, die Arbeit im chem. Laboratorium des eidgen. Polytechnikums in Zürich zu vollenden!

Eine vorläufige Mittheilung dieser ursprünglich von Herrn *Neffgen* in Bonn in Angriff genommenen Arbeit findet sich bereits in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft. Bd. XX. pag. 3246.

Von einbasischen organischen Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Benzoësäure sind bisher, soviel bekannt, noch keine Orthoamide dargestellt worden.

Wie die Orthosäuren selbst, sollten auch solche Körper entweder nicht existenzfähig oder doch wenigstens sehr unbeständig sein. Wird aber statt des unorganischen Amides ein Amid eingeführt, dessen Wasserstoffatome durch organische Radikale vertreten sind, so sind vielleicht beständigere Körper zu erwarten. Auch primäre Ammoniakbasen werden indess voraussichtlich noch keine beständigeren Orthoamide erzeugen, weil hier das eine Amid: $NH\acute{R}$ einem anderen noch Wasserstoff zu liefern im Stande ist. Es dürfte hier eher die Bildung von Amidinen zu erwarten sein.

Beständige Orthoamide erscheinen erst wahrscheinlich, wenn eine sekundäre Ammoniakbase angewandt wird.

Kekulé hat schon vor längerer Zeit versucht, durch Einwirkung der Trichloride der Ameisensäure, Essigsäure und Benzoësäure auf secundäre Basen von dem Typus $NH\acute{R}_2$ (Diäthylamin, Aethylanilin und Diphenylamin) derartige Orthoamide zu erhalten.

Bessere Resultate wurden jedoch bei Anwendung des jetzt leicht zugänglichen Piperidins, also einer Ammoniakbase von der Form $NH\acute{\acute{R}}$ erhalten und sind im Nachstehenden die Bildungen dieser Orthoamide, sowie diese selbst und ihre Verbindungen näher beschrieben.

Der experimentelle Theil der Arbeit zerfällt in folgende Abschnitte:

I. **Die Basen.**
   1. aus Chloroform,
   2. aus Methylchloroform,
   3. aus Phenylchloroform.

II. **Die Hydrate der Basen.**

III. **Die Salze der Basen.**

IV. **Die Doppelsalze der Basen.**

V. **Die Doppelverbindungen der Basen mit Metallchloriden.**

VI. **Die Verbindungen der Basen mit Alkylhaloïden.**

VII. **Zersetzung der Alkyljodidverbindung der Basen.**

I.

Die Basen.

Chloroform, Methylchloroform und Phenylchloroform wirken direkt auf Piperidin ein unter Bildung der Orthopiperide oder Tripiperide der Ameisensäure, Essigsäure und Benzoësäure, indem die drei Chloratome der Trichloride durch drei Piperidinreste $C_5H_{10}N$ ersetzt werden. Die hiebei frei werdende Salzsäure tritt an überschüssiges Piperidin, mit ihm salzsaures Piperidin bildend, welches sich in Krystallen ausscheidet. Die Einwirkung erfolgt schon bei gew. Temp. und zwar tritt dieselbe bei Phenylchloroform (Benzotrichlorid) sofort beim Zusammenbringen der beiden Flüssigkeiten ein, bei Methylchloroform nach einiger Zeit und bei Chloroform erst nach einer längeren Reihe von Tagen.

Die Basen wurden durch Erhitzen des Gemisches von Piperidin mit Chloroform, resp. Methylchloroform oder Benzotrichlorid erhalten, indem sich die Benzotrichloridbase aus dem flüssigen Theile des Reaktionsproduktes durch Fällen mit Wasser als fester Körper auschied, während man die Menthylchloroform- und Chloroformbase aus dem flüssigen Theile des Reaktionsproduktes durch fraktionirte Destillation unter vermindertem Drucke als Flüssigkeiten erhielt.

Die Reaktionen dürften nach folgender Formel verlaufen:

$$RCCl_3 + 6HNC_5H_{10} = RC(NC_5H_{10})_3 + 3HNC_5H_{10}\cdot HCl.$$

wobei:

$$R = H, = CH_3, = C_6H_5$$

1. Base aus Chloroform.

Orthopiperid oder Tripiperid der Ameisensäure.

$$HC(NC_5H_{10})_3$$

Das zur Reaktion angewandte reine, von *Kahlbaum* in Berlin bezogene Piperidin (Siedep. 106°) wurde durch Natriumdrath, das reine Chloroform (Siedep. 61.2°) durch geschmolzenes Chlorocalcium möglichst getrocknet.

Je 20 gr. Chloroform wurden mit 100 gr. Piperidin (letzteres also etwas im Ueberschuss) 50—60 Stunden lang im Paraffinbad bei etwa 120° äusserer Temperatur in einem Kolben erhitzt, an dem das Rohr des Rückflusskühlers direkt angeschmolzen war.

Letzteres geschah um jede Kork- oder Kautschukverbindung zu vermeiden zwischen Kolben und Kühler, da das Piperidin sowohl Kork wie Kautschuk stark angreift und dadurch die Reaktionsprodukte unnöthig verunreinigt werden. Um Feuchtigkeit und die Kohlensäure der Luft abzuhalten, war das Kühlrohr oben mit einem Natronkalkrohr verschlossen.

Nach einigem Stunden langen Erhitzen fingen, unter Bräunung der Flüssigkeit, lange Krystallnadeln von salz-

saurem Piperidin an sich auszuscheiden. Die Menge derselben vermehrte sich jedoch sehr langsam und erst nach 50—60 Stunden schien die Menge der sich ausscheidenden Krystalle nicht mehr beträchtlich zuzunehmen und die Reaktion daher beendet zu sein. Die Flüssigkeit war nun dunkelbraun geworden. Dieselbe wurde von dem Krystallbrei von salzs. Piperidin mittelst der Wasserpumpe abgesaugt und hierauf der fraktionirten Destillation unterworfen. Hiebei destillirte bei gew. Druck zuerst das noch nicht in Reaktion getretene Chloroform bei 60—62° über und alsdann bei 106° die Hauptmenge des überschüssigen Piperidins über.

Die Temperatur wurde nun längere Zeit auf 110° gehalten und als nichts mehr überging der Rückstand unter vermindertem Drucke (15 mm) weiter fraktionirt.

Die hierbei zuerst übergehenden, sehr niedrig siedenden Fraktionen bestanden aus Piperidin, das sich bei gew. Drucke nicht hatte überdestilliren lassen. Die nun weiter zwischen 90 und 98° übergehende Fraktion wurde getrennt aufgefangen und für sich weiter fraktionirt. Bei 94—95° unter einem Drucke von 12 mm erhielt man eine constant siedende Flüssigkeit, welche sich als die gesuchte Base erwies. Im Rückstand blieben ziemlich viel harzige Verunreinigungen zurück und war die Ausbeute an Base nicht gross.

Die Base wurde nun, um sie zu reinigen und zu trocknen, über frisch geglühter Pottasche und frischem Aetzbaryt und zum Schlusse über metallischem Natrium destillirt.

Trotz der Anwendung von möglichst trockenem Ausgangsmaterial und möglichstem Abschluss von Feuchtigkeit während der Reaktion ist die Base, wie die Analysen zeigen, nur äusserst schwer trocken zu erhalten und scheint dieselbe relativ beständige Hydrate zu bilden.

Da jedoch bei den Trockenoperationen ein sehr grosser Verlust der ohnehin schon geringen Ausbeute stattfand, so wurde von dem vollkommenen Trockenen abgesehen und die Base in ihren Salzen bestimmt.

Folgende Zusammenstellung einer Reihe von Analysen zeigt, wie bei fortgesetztem Trocknen die gefundenen Zahlen den für die trockene Base berechneten sich immer mehr nähern:

berechnet für:

	C.	H.	N.
1 Base + 2 H_2O:	63.74	11.65	13.99
1 Base + 1 H_2O:	67.79	11.68	14.88
2 Base + 1 H_2O:	70.02	11.70	15.37
reine Base:	72.39	11.72	15.89

gefunden für:

	C.	H.	N.
Base aus feuchtem Material:	63.31	10.00	
Base aus trockenem „	67.70	11.59	15.41
Base durch BaO und Na getrocknet:	68.16	11.63	15.38
	68.04	11.71	15.36
Base wiederholt über Na destillirt:	69.48	11.69	15.69
	69.56	11.73	15.76

Die Base ist eine stark alkalische, farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruche. Sie siedet bei einem Drucke von 12 mm bei 94—95° und unter Zersetzung bei gew. Drucke bei 203—204°.

Die specielle Gewichtsbestimmung ergab für die zuletzt mehrmals über Natrium destillirte Flüssigkeit:

$$d\ \frac{20}{4} = 0{,}9675.$$

Die Base ist in Alkohol und Aether leicht löslich und bildet mit Wasser ein weiter unten beschriebenes Hydrat.

2. Base aus Methylchloroform.

Ortho- oder Tripiperid der Essigsäure.

$$CH_3C(-NC_5H_{10})_3$$

Zur Darstellung der Base wurde ebenfalls reines trocknes Piperidin und reines Methylchloroform (Siedep. 74,5°) aus der *Kahlbaum*'schen Fabrik benutzt.

Die berechneten Mengen Methylchloroform und Piperidin wurden in einem Kolben, genau wie oben beschrieben, am Rückflusskühler im Paraffinbad bei 110—120° äusserer Temperatur erhitzt. Die Ausscheidung der nadelförmigen Krystalle von salzsaurem Piperidin erfolgte bedeutend rascher und in grösserer Menge wie bei der Chloroformbase und nach etwa 2 bis 3 Stunden schien die Reaktion beendet, da die Krystalle sich nicht mehr sichtbar vermehrten. Die ganze Reaktionsmasse bildete einen ziemlich dicken Krystallbrei.

Wie bei der Chloroformbase hatte sich der flüssige Theil des Reaktionsproduktes dunkelbraun gefärbt und wurde, nachdem er durch Absaugen von dem salzsauren Piperidin getrennt war, ebenfalls der fraktionirten Destillation unterworfen. Unter gew. Drucke wurde nun die Hauptmenge des nicht in Reaktion getretenen Piperidins und des Methylchloroforms abdestillirt und der Rückstand weiter unter vermindertem Drucke (15 mm) fraktionirt.

Die niedersiedenden Fraktionen enthielten, wie oben, Piperidin und erst zwischen 130 und 136° ging eine neue Fraktion über, welche getrennt aufgefangen wurde. Aus dieser Fraktion nun wurde eine bei 133—134° und bei 15 mm Druck constant siedende Flüssigkeit erhalten, welche, wie sich zeigte, die gesuchte Base war.

Durch wiederholtes vorsichtiges Fraktioniren gelang es, ohne weitere Trockenoperationen die Base analysenrein zu erhalten.

Die so gereinigte Base ergab folgende auf obige Formel stimmende Zahlen:

(mit Bleichromat im geschlossenen Rohr verbrannt)

I. 0,2355 gr Substanz lieferten 0,6305 gr CO_2 und 0,255 gr H_2O.

II. 0,182 gr Substanz lieferten 0,4874 gr CO_2 und 0,1965 gr H_2O.

III. 0,1715 gr Substanz lieferten 23,6 cbcm N bei 26° und 755 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden für:	
$C_{17}H_{33}N_3$	I.	II.
C: 73,06	73,01	73,03
H: 11,85	12,05	12,02
N: 15,09	15,16	

Die Base ist eine stark alkalische, farblose Flüssigkeit von starkem charakteristischem Geruche, welcher demjenigen der Chloroformbase ähnlich ist. Sie siedet bei 134—135° unter einem Drucke von 15 mm, unter gewöhnlichem Drucke bei 261—262°.

Ihr specifisches Gewicht ist:

$$d\ \frac{20}{4} = 0{,}92205.$$

Sie ist in Alkohol und Aether leicht löslich und bildet mit Wasser ebenfalls ein weiter unten beschriebenes Hydrat.

Die grosse Beständigkeit der Base gegenüber Wasser und verdünnten Säuren ist bemerkenswerth, da *Ehrenberg*[1]) für das aus Trimethylenoxyd dargestellte Dipiperidinderivat des Formaldehyds und *Klotz*, wie ersterer mittheilt, für das Dipiperid des Benzaldehyds ein so leichtes Zerfallen in die Generatoren beobachtet haben.

Die Base wurde mit Wasser andauernd gekocht und selbst im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt, ohne dass Zersetzung eingetreten wäre. Obgleich sie auch mit verdünnter Schwefelsäure tagelang gekocht wurde, konnte man keine bemerkbaren Spuren von Essigsäure nachweisen.

3. Base aus Benzotrichlorid.

Ortho- oder Tripiperid der Benzoësäure.

$$C_6H_5C\begin{cases}NC_5H_{10}\\NC_5H_{10}\\NC_5H_{10}\end{cases}$$

Bei Darstellung der beiden vorher beschriebenen Basen schien ein Ueberschuss des einen oder anderen Ausgangsmaterials auf die Bildung der Basen keinen Einfluss auszuüben, und erhielt man dieselben auch wenn die Reaktion noch nicht vollkommen beendigt war, d. h., wenn noch nicht alles Chloroform bezw. Methylchloroform mit Piperidin in Reaktion getreten war.

Bei Darstellung der Benzotrichloridbase muss man jedoch notwendig einen grossen Ueberschuss von Piperidin anwenden und ferner genau darauf achten, dass die Reaktion auch wirklich beendigt ist, ehe man das Ausfällen der Base vornimmt.

Letzteres ist der Fall, wenn beim Erwärmen des flüssigen Theils des Reaktionsproduktes mit frischem Piperidin keine Ausscheidung von salzsaurem Piperidin mehr stattfindet.

Es wurden je 120 gr Piperidin mit 38 gr Benzotrichlorid (also etwa 20 gr Piperidin im Ueberschuss) in einem, wie oben beschriebenen Kolben mit Rückflusskühler etwa 15 Stunden lang auf 100° erwärmt.

Schon beim Zusammenbringen der beiden Flüssigkeiten tritt sofort bei gewöhnlicher Temperatur die Reaktion ein, unter beträchtlicher Ausscheidung von salzsaurem Piperidin und Temperaturerhöhung.

Nach der oben angegebenen Zeit war der ganze Inhalt des Kolbens zu einem festen grosskrystallinischen Brei erstarrt und die Flüssigkeit ganz dunkel geworden.

Nach Trennung des flüssigen Theils des Reaktionsproduktes vom salzsauren Piperidin wurde derselbe noch-

mals unter Zusatz von weitern 20 gr frischem Piperidin 8 Stunden lang erhitzt. Es fand wieder Krystallausscheidung, doch in bedeutend geringerer Menge, wie anfangs, statt und wurde die Flüssigkeit noch dunkler. Ein weiteres Erhitzen dieser, wiederum von dem salzsauren Piperidin getrennten Flüssigkeiten mit frischem Piperidin bewirkte keine Ausscheidung mehr und schien demnach die Reaktion beendet.

Man kann die Reaktion jedoch auch, vorausgesetzt, dass Piperidin in genügendem Ueberschuss vorhanden ist, in kürzerer Zeit (etwa 10 Stunden) beenden durch Erhitzen auf 120—125°. Doch muss man sich auch hier überzeugen, ob die Reaktion auch wirklich beendet ist.

Ein Versuch, die erwartete Base, gleich den andern durch Destillation zu erhalten, führte nicht zum Ziele. Es blieb zwar nach dem Abdestilliren des überschüssigen Piperidins eine schwarze Masse zurück, welche krystallinische Struktur zeigte und aus welcher bei starkem Erhitzen auf 200—250° eine geringe Menge einer weissen festen Substanz übersublimirte, allein es gelang nicht irgendwie nennenswerthe Mengen auf diese Weise herauszuarbeiten. Die weisse Substanz war in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich.

Es wurde nun, da die Vermuthung nahe lag, dass der eben beschriebene Körper die in Wasser unlösliche Base sei, versucht, dieselbe durch direktes Fällen mit Wasser aus dem flüssigen Reaktionsprodukte zu erhalten.

Bei vorsichtigem Zusatz von wenig Wasser zu der Flüssigkeit trat eine starke Trübung derselben ein, doch verschwand dieselbe wieder bei gelindem Erwärmen. Es wurde nun vorsichtig unter Umrühren weiter Wasser zugesetzt, bis die Trübung der inzwischen auf 55° erwärmten Flüssigkeit blieb. Ein weiteres Erwärmen ohne Wasserzusatz liess die Trübung wieder verschwinden und wurde die nun klare Flüssigkeit langsam erkalten lassen. Die

hierbei wieder auftretende Trübung verschwand nach tagelangem Stehenlassen und es schieden sich allmählich Krystallnadeln oder Blättchen aus.

Die Krystalle wurden nun von der Flüssigkeit getrennt, mit Wasser ausgewaschen, unter dem Vacuumexsiccator getrocknet und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wenig warmem Essigäther, in welchem sie sehr leicht löslich sind, gereinigt.

Die so erhaltenen schönen weissen Nädelchen ergaben bei der Analyse die auf die gesuchte Base stimmenden Zahlen:

I. 0,1865 gr Substanz lieferten 0,5285 gr CO_2 und 0,1746 gr H_2O.

II. 0,195 gr Substanz lieferten 0,5526 gr CO_2 und 0,1805 gr H_2O.

III. 0,2375 gr Substanz lieferten 25,15 cbcm N bei 10° und 753 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden für:	
$C_{22}H_{35}N_3$	I.	II.
C: 77,37	77,28	77,29
H: 10,28	10,43	10,31
N: 12,35	12,56	

Werden die obigen Reaktionsbedingungen nicht eingehalten, d. h. wird kein genügender Ueberschuss von Piperidin angewandt oder ist gar Benzotrichlorid im Ueberschuss und die Reaktion nicht beendigt, so erhält man auf Zusatz von Wasser nach langem Stehenlassen statt der Base, nicht zu reinigende verharzte Produkte, neben einem krystallinischen Körper, der sich sofort durch seine Schwerlöslichkeit in Essigäther von der Base unterscheidet. Mehrmals umkrystallisirt zeigte derselbe den Schmelzpunkt 163° des Tolantetrachlorids:

$$\begin{array}{c} C_6H_5CCl_2 \\ | \\ C_6H_5CCl_2 \end{array}$$

und bestätigten sowohl Chlorbestimmung als auch Analyse die Anwesenheit dieses Körpers, welcher bekanntlich auch aus Benzotrichlorid durch Erwärmen mit Kupferpulver entsteht. [2])

Die Base krystallisirt, wie oben erwähnt, aus wenig warmem Essigäther in schönen weissen Nädelchen, welche bei 79,5°—80° schmelzen.

Sie besitzt einen schwachen Geruch nach Bittermandelöl und ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser unlöslich. Mit letzterem scheint sie kein Hydrat zu bilden.

II.

Hydrate der Basen.

Höchst eigenthümlich ist das Verhalten der Basen gegen Wasser. In ihm scheinbar unlöslich, bilden die flüssigen Basen mit demselben sehr unbeständige feste Hydrate, während die feste Base ein solches nicht zu bilden scheint.

Die festen Hydrate sind jedoch so äusserst unbeständige und leicht zerfallende Verbindungen, dass es nicht möglich war, ihre Zusammensetzung zu ermitteln.

1. Hydrat der Chloroformbase.

Fügt man zu der Base vorsichtig Wasser zu, so entsteht eine starke weisse Trübung, welche jedoch bald wieder verschwindet, indem alsdann die Base in kleinen öligen Tröpfchen auf dem Wasser schwimmend erscheint. Schüttelt man, so tritt die Trübung wieder auf, verschwindet aber bei gewöhnlicher Temperatur und tritt dann beim Erwärmen und beim Kochen als weisser äusserst fein im Wasser suspendirter Körper wieder auf. Auf gew. Temperatur wieder erkaltet, verschwindet er indess wieder.

Das Hydrat ist demnach in kaltem Wasser löslicher, als in warmem. Es gelang jedoch nicht, auf irgendwelche Art das feste Hydrat von dem Wasser zu trennen, da beim Filtriren oder Abdunstenlassen des Wassers sofort Zersetzung eintrat.

2. Hydrat der Methylchloroformbase.

Besser gelang der Versuch ein festes Hydrat dieser Base zu erhalten.

Setzt man zu der Base vorsichtig Wasser in geringer Menge, so schwimmt die Base anfänglich als ölige Schicht auf dem Wasser, erstarrt aber augenblicklich zu einem festen Krystallbrei, wenn geschüttelt wird. War Wasser im Ueberschuss vorhanden, so tritt beim Erwärmen auf 30° eine Lösung des Hydrates ein und scheidet sich dasselbe nach längerem Stehenlassen beim Erkalten in schönen, seidenglänzenden, weissen Nadeln aus.

Sowohl der Krystallbrei als auch die Nadeln lassen sich durch Abfiltriren von dem Wasser trennen. Sie sind jedoch äusserst unbeständig und zerfliessen unter dem Exsiccator, indem sie Wasser abgeben und sich in reine Base verwandeln. An der Luft zerfliessen sie ebenfalls und selbst beim raschen Trocknen zwischen Fliesspapier zersetzen sie sich.

Saugt man aber das Wasser möglichst rasch von den Krystallen ab, und bringt diese dann sofort in ein geschlossenes Röhrchen, so bleiben sie unverändert, da sie Wasser weder aufnehmen noch abgeben können. Aus dem Röhrchen genommen, zeigen sie dann stets das oben beschriebene Verhalten.

Die so erhaltenen Krystalle schmelzen bei 29° und sind in Alkohol und Aether, sowie in Wasser löslich.

Es war natürlich nicht möglich bei einer solchen Unbeständigkeit eine stimmende Analyse der Verbindung zu erhalten.

Das ganze Verhalten dieses Hydrates entspricht vollkommen den Beobachtungen, die *Treadwell*[3]) bei dem Hydrat des Diäthylketins machte.

Ein Hydrat der Benzotrichloridbase

zu erhalten, gelang nicht. Erhitzt man die in Wasser unlösliche Base mit ihm, so schmilzt dieselbe zwischen 79 und 80° und schwimmt in öligen Tröpfchen (wieder) auf demselben. Beim Erkalten erstarren die Tröpfchen wieder zu weissen Krystallen und selbst nach längerem Kochen zeigen dieselben stets den Schmelzpunkt der Base.

III.

Salze der Basen.

Sämmtliche drei Basen bilden mit Säuren schönkrystallisirte Salze mit 3 Molekülen Säure. Da die Basen eigentlich dreisäurig sein sollten, so wurde der Versuch gemacht, auch Salze mit 1 resp. 2 Molekülen Säure zu erhalten, indem man die Basen mit den berechneten Mengen Salzsäure in Alkohol zusammenbrachte.

Es gelang jedoch nicht hierdurch einigermassen beständige Verbindungen zu erhalten, da die durch Zusatz von trockenem Aether anfangs aus der alkoholischen Lösung ausfallenden Niederschläge alsbald wieder verschwanden. Auch der Versuch durch Erhitzen der Lösung eines 3säurigen Salzes mit seiner Base in Alkohol dem Salze 1 oder 2 Moleküle Säure zu entziehen, gelang nicht.

1. Salzsaures Salz
der Chloroformbase.

$$N\,C_5H_{10}\cdot H\,Cl$$
$$H\,C\text{-}N\,C_5H_{10}\cdot H\,Cl$$
$$N\,C_5H_{10}\cdot H\,Cl$$

Man erhält das Salz, wenn man die Base in vollkommen trockenem Aether löst und gasförmige, ganz trockene Salzsäure in die Aetherlösung leitet. Der sofort ausfallende weisse krystallinische Niederschlag ist an der Luft äsßerst zerfliesslich. Um ihn zu reinigen, löst man ihn in wenig absol. Alkohol und fällt durch vorsichtiges Zusetzen von absolut trockenem Aether die schönen weissen Krystallnadeln des Salzes aus. Nach raschem Absaugen und Auswaschen mit Aether, spült man die Krystalle mit wenig Aether in eine Schale und bringt diese sofort in den Trockenschrank, wo der Aether verdunstet und die Krystallnadeln trocken zurückbleiben. Lässt man den Aether an an der Luft verdunsten, so ziehen die Krystalle schnell Feuchtigkeit an und zerfliessen.

Die Chlorobestimmung ergab folgende Zahlen:

0,171 gr Substanz lieferten 0,1954 gr. Ag Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{31}N_3 \cdot 3HCl$.	
Cl: 28,39	28,26

Das Salz ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und schmilzt bei 237°. In Aether ist es unlöslich.

2. Salzsaures Salz der Methylchloroformbase.

$$NC_5H_{10} \cdot HCl$$
$$CH_3C\text{-}NC_5H_{10} \cdot HCl$$
$$NC_5H_{10} \cdot HCl$$

Zur Darstellung löst man, wie oben, die Base in trockenem Aether und fällt durch trockenes Salzsäuregas.

Der weisse krystallinische Niederschlag wird in wenig verdünntem heissen Alkohol gelöst und scheidet sich das Salz beim Erkalten als schöne weisse stark silberglänzende längliche Blättchen aus.

Die Chlorbestimmung bestätigte obige Zusammensetzung:

0,175 gr Substanz lieferten 0,1928 gr Ag Cl.

Berechnet für: $C_{17}H_{33}N_3 \cdot 3HCl$	Gefunden:
Cl: 27,37	27,24

Das Salz ist in Wasser und verdünntem Alkohol leicht, in absol. Alkohol und Aether unlöslich. Es schmilzt noch nicht bei 260°.

3. Salzsaures Salz
der Benzotrichloridbase.

$$C_6H_5C\begin{cases} -NC_5H_{10}\cdot HCl \\ -NC_5H_{10}\cdot HCl \\ -NC_5H_{10}\cdot HCl \end{cases}$$

Das wie die beiden vorhergehenden Salze dargestellte Salz erhält man als schöne weisse Nädelchen.

Die Chlorbestimmung ergab:

0,1468 gr Substanz lieferten 0,1398 gr Ag Cl.

Berechnet für: $C_{22}H_{35}N_3 \cdot 3HCl$	Gefunden:
Cl: 23,61	23,55

Das Salz ist in Alkohol und Wasser leicht, in Aether unlöslich.

IV.
Doppelsalze der Basen.

Die salzs. Salze der drei Basen bilden mit Metallchloriden schön krystallisirende Doppelsalze.

1. Platindoppelsalz
der Chloroformbase.

$$\left\{ HC\begin{cases} -NC_5H_{10}\cdot HCl \\ -NC_5H_{10}\cdot HCl \\ -NC_5H_{10}\cdot HCl \end{cases} \right\}_2 + 3\,PtCl_4$$

Man erhält das Doppelsalz durch Lösen des salzsauren Salzes in Alkohol und Zufügen von Platinchlorid im Ueberschuss in Alkohol gelöst.

Der ausfallende gelbe krystallinische Niederschlag wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt und bildet so gereinigt schöne goldgelbe Blättchen oder Nädelchen.

Die Analyse des Salzes ergab die auf obige Formel stimmende Zahlen und wurde durch diese Analyse auch die reine, wie oben bemerkt, nicht trocken erhaltene Base bestimmt.

I. 0,272 gr Substanz lieferten 0,216 gr CO_2 u. 0,0992 gr H_2O.
II. 0,2045 gr „ „ 0,1625 gr CO_2 u. 0,0734 gr H_2O.
III. 0,1605 gr „ „ 0,0532 gr Pt.
IV. 0,125 gr „ „ 0,1828 gr AgCl.[4])

Berechnet für:	Gefunden:	
$(C_{16}H_{31}N_3 \cdot 3HCl)_2, 3PtCl_4$	I.	II.
C : 21,83	21,66	21,68
H : 3,87	4,06	4,00
Pt : 33,22	33,14	
Cl : 36,28	36,17	

Das Salz löst sich leicht in Wasser und verdünntem Alkohol, ist dagegen in absol. Alkohol und in Aether unlöslich.

Es schmilzt unter Zersetzung bei 198—199°.

2. Quecksilberdoppelsalz
der Chloroformbase.

$$\begin{matrix} NC_5H_{10} \cdot HCl \\ HC\text{-}NC_5H_{10} \cdot HCl \\ NC_5H_{10} \cdot HCl \end{matrix} + 3HgCl_2$$

Das salzs. Salz wird in wenig Alkohol gelöst und zu der Lösung Quecksilberchlorid, ebenfalls in Alkohol gelöst, im Ueberschuss zugesetzt. Durch Fällen mit Aether erhält

man das in schönen weissen Nädelchen auskrystallisirende Doppelsalz.

Die Quecksilberbestimmung ergab:

0,1946 gr. Substanz lieferten 0,1145 Hg S.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{16}H_{31}N_3 \cdot 3HCl), 3HgCl_2$	
Hg: 50,57	50,72

Das Salz ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlöslich.

3. Platindoppelsalz

der Methylchloroformbase.

$$\left\{ CH_3C \begin{matrix} \diagup NC_5H_{10} \cdot HCl \\ - NC_5H_{10} \cdot HCl \\ \diagdown NC_5H_{10} \cdot HCl \end{matrix} \right\}_2 + 3\,PtCl_4$$

Das salzsaure Salz wird in Wasser gelöst und Platinchlorid in wässeriger Lösung zugegeben. Der sofort ausfallende gelbe krystallinische Niederschlag wird in heissem Wasser gelöst und krystallisirt aus dieser Lösung beim Erkalten das Salz in schönen glänzend goldgelben Blättchen aus.

Die Platinbestimmung ergab:

0,1375 gr Substanz lieferten 0,0448 gr Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{17}H_{33}N_3 \cdot 3HCl)_2, 3PtCl_4$	
Pt: 32,62	32,58

Das Salz ist in kaltem Wasser und in Aether unlöslich, in heissem Wasser und heissem verdünnten Alkohol löslich.

Es beginnt bei 230° ohne Schmelzen sich zu zersetzen.

4. Quecksilberdoppelsalz
der Methylchloroformbase.

$$CH_3C\begin{cases} N\,C_5H_{10}\cdot H\,Cl \\ N\,C_5H_{10}\,.\,H\,Cl \\ N\,C_5H_{10}\cdot H\,Cl \end{cases} + 3Hg\,Cl_2$$

Man fügt Quecksilberchlorid in heisser wässeriger Lösung im Ueberschuss zu ebenfalls heisser wässeriger Lösung des salzsauren Salzes und erhält dann beim Erkalten der Lösung das Doppelsalz in schönen weisen Blättchen, welche durch Umkrystallisiren aus heissem verdünntem Alkohol gereinigt werden.

Die Quecksilberbestimmung ergab:

0,2032 gr Substanz lieferten 0,1185 gr HgS.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{17}H_{33}N_3\cdot 3H\,Cl), 3Hg\,Cl_2$	
Hg: 49,98	50,27

Das Salz ist in kaltem Wasser und absol. Alkohol fast unlöslich, in heissem Wasser und heissem verdünntem Alkohol leicht löslich.

5. Platindoppelsalz
der Benzotrichloridbase.

$$\left(C_6H_5C\begin{cases} N\,C_5H_{10}\cdot H\,Cl \\ N\,C_5H_{10}\cdot H\,Cl \\ N\,C_5H_{10}\cdot H\,Cl \end{cases}\right)_2 + 3\,Pt\,Cl_4$$

Man löst das salzsaure Salz in möglichst wenig Alkohol und fügt Platinchlorid, ebenfalls in wenig Alkohol gelöst, im Ueberschuss zu.

Der ausfallende gelbe krystallinische Niederschlag wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt und bildet schöne goldgelbe Nädelchen.

Die Platinbestimmung ergab:

0,1038 gr Substanz lieferten 0,0318 gr Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{22}H_{35}N_3 \cdot 3HCl)_2, 3PtCl_4$	
Pt: 30,58	30,63

Das Salz ist in Wasser und heissem Alkohol leicht, in Aether unlöslich.

V.

Doppelverbindungen der Metallchloride mit den Basen.

Wie die salzsauren Salze der Basen mit Metallchloriden Doppelsalze bilden, so bilden auch die Basen für sich mit den Metallchloriden Doppelverbindungen. Die Basen verhalten sich hierbei, wie das Pyridin, dessen Metallverbindungen *W. Lang*[5]) beschrieben hat. Sie fällen sofort in der Kälte aus den Lösungen von Zinkchlorid, Kupferchlorid, Cadmiumchlorid, Queksilberchlorid die betreffenden Metallpiperidsalze aus.

Es wurden hier nur die Quecksilberchloridverbindungen der beiden flüssigen Basen näher untersucht.

1. Quecksilberchloridverbindung der Chloroformbase.

$$HC(NC_5H_{10})_3, 3HgCl_2$$

Versetzt man die Lösung von Quecksilberchlorid in Alkohol mit einer Lösung der Base in Alkohol im Ueberschuss, so fällt sofort ein weisser, voluminöser Niederschlag aus, der weder in kaltem noch warmem Alkohol löslich ist. Erwärmt man ihn mit Wasser, so verändert er sich, indem er zusammenballt und eine citronengelbe Farbe annimmt, die bei weiterem Erhitzen olivengrün wird. Es tritt also augenscheinlich beim Kochen mit Wasser die von *Lang*[6])

beobachtete Zersetzung des Salzes unter Bildung basischer Quecksilbersalze ein.

Der Niederschlag wurde mit warmem Alkohol ausgewaschen und schnell bei 100° im Trockenschrank getrocknet. Bei längerem Stehenlassen im Trockenschrank tritt unter Bräunung Zersetzung ein.

Die Quecksilberbestimmung ergab:

0,187 gr Substanz lieferten 0,121 gr Hg S.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{16}H_{31}N_3), 3HgCl_2$	
Hg: 55,70	55,78

2. Quecksilberchloridverbindung der Methylchloroformbase.

$$NC_5H_{10}$$
$$CH_3C-NC_5H_{10},\ 3HgCl_2$$
$$NC_5H_{10}$$

Die wie oben dargestellte Verbindung wurde aus viel verdünntem heissem Alkohol, in dem sie schwer löslich ist, umkrystallisirt in schönen Nädelchen erhalten.

Selbst längeres Kochen mit Wasser schien die Verbindung nicht zu verändern und auch längeres Trocknen bei 100° schien keine bemerkbare Zersetzung zu veranlassen.

Die Quecksilberbestimmung ergab:

0,220 gr Substanz lieferten 0,1408 gr Hg S.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{17}H_{33}N_3), 3HgCl_2$	
Hg: 54,98	55,17

VI.

Alkylhaloïdverbindungen der Basen.

Als tertiäre Basen vereinigen sich die Orthopiperide mit den Alkylhaloïden zu Ammoniumhaloïden.

Letztere werden durch Kalilauge nicht zersetzt und durch feuchtes Silberoxyd in die Ammoniumhydroxyte übergeführt, die sich durch Destillation zersetzen.

1. Methyljodidverbindung der Chloroformbase.

$$\begin{matrix} N\,C_5\,H_{10} \\ HC\text{-}N\,C_5\,H_{10},\ 2CH_3J \\ N\,C_5\,H_{10} \end{matrix}$$

Fügt man bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen reines trockenes Jodmethyl im Ueberschuss zu der Base, so erstarrt die Flüssigkeit alsbald unter Wärmeentwicklung zu einer Gallerte von weissen Krystallnadeln. Lässt man nun unter dem Vacuumexsiccator das überschüssige Jodmethyl abdunsten, so erhält man im Rückstand die Methyljodidverbindung, welche sich aus Alkohol in schönen weissen Nädelchen umkrystallisiren lässt. Bei all' diesen Operationen muss man Wasser möglichst ausschliessen, da die Verbindung in Wasser äusserst leicht löslich ist.

Die aus Alkohol mehrfach umkrystallisirte Verbindung enthielt jedoch nur 2 Moleküle Jodmethyl und zeigte sich hierbei das Vermögen der Base, in Folge ihrer Dreisäurigkeit, eine Verbindung auch mit nur 2 Molekülen Jodmethyl eingehen zu können.

Die Jodbestimmung ergab:

0,186 gr Substanz lieferten 0,1585 gr Ag J.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{16}H_{31}N_3)$, $2CH_3J$.	
J: 46,22	46,05

Um nun auch die Verbindung mit 3 Molekülen Jodmethyl zu erhalten, liess man Jodmethyl in der Wärme auf die Base einwirken. Die Base wurde mit überschüssigem Jodmethyl im geschlossenem Rohr 2 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Der anfänglich sich ausscheidende Krystall-

brei löste sich hierbei wieder unter Bräunung der Flüssigkeit auf. Das so erhaltene klare, flüssige Reaktionsprodukt wurde nun unter dem Vacuumexsiccator von dem überschüssigen Jodmethyl befreit und es blieb eine dicke, rothbraune, klare Flüssigkeit zurück, die jedoch auf keine Weise zum Erstarren zu bringen war. Bei Zusatz von absolutem Alkohol oder absolutem trockenem Aether fiel zwar ein gelblicher Niederschlag aus, allein es gelang nicht, denselben rein zu erhalten, da er, von der Flüssigkeit abfiltrirt, sogleich auf dem Filter unter Jodabscheidung sich zersetzte.

Es scheint demnach bei dieser Base, im Gegensatz zu den beiden andern, das Trijodid eine sehr unbeständige Verbindung zu sein.

2. Aethyljodidverbindung

der Methylchloroformbase.

$$\begin{matrix} & N\,C_5H_{10}\cdot C_2H_5J \\ CH_3C- & N\,C_5H_{10}\cdot C_2H_5J \\ & N\,C_5H_{10}\cdot C_2H_5J \end{matrix}$$

Wird die Base mit reinem überschüssigem Aethyljodid in der Kälte versetzt, so erstarrt sofort die ganze Masse zu einem weissen krystallinischen Brei. Aus diesem erhält man nach dem Abdunsten des überschüssigen Jodäthyls durch vorsichtiges Lösen in wenig Alkohol und Zusetzen von Aether schöne seidenglänzende Nadeln, welche unter dem Vacuumexsiccator getrocknet, nicht sehr beständig sind.

Die Jodbestimmungen ergaben die Zahlen, welche zwischen den für die Verbindung mit 2 Molekülen Jodäthyl und den für die Verbindung mit 3 Molekülen Jodäthyl lagen.

Es erklärt sich dies wohl daraus, dass neben der Verbindung mit 2 Aethyljodid auch zugleich die mit 3 Aethyljodid entsteht.

Es wurde nun, da trotz längerer Einwirkung in der Kälte ein reines auf 3 Molekküle Aethyljodid stimmendes Produkt nicht zu erhalten war, die Base mit grossem Ueberschuss an Aethyljodid im geschlossenem Rohr 4—5 Stunden lang im Wasserbade erhitzt.

Die Verbindung schied sich als feste gelbliche Masse aus und wurde nach Abdunsten des überschüssigen Aethyljodids aus wenig verdünntem warmem Alkohol umkrystallisirt; so erhalten bildet die Verbindung schöne lange, schwach gelbliche Prismen von grosser Beständigkeit.

Die Jodbestimmung ergab die auf 3 Moleküle Jodäthyl stimmenden Zahlen:

0,194 gr Substanz lieferten 0,181 gr Ag J.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{17}H_{33}N_3), 3C_2H_5J$	
J: 50,96	50,67

Die Verbindung ist in Wasser und verdünntem warmem Alkohol leicht, in absolutem Alkohol und Aether unlöslich.

3. Methyljodidverbindung der Benzotrichloridbase.

$$\begin{matrix} & N\,C_5H_{10}\cdot C\,H_3\,J \\ C_6H_5\,C- & N\,C_5H_{10}\cdot C\,H_3\,J \\ & N\,C_5H_{10}\cdot C\,H_3\,J \end{matrix}$$

Die feste Base wurde mit überschüssigem Methyljodid versetzt und in einem geschlossenen Rohr 1—2 Stunden auf 100° erwärmt. Anfangs löste sich die Base in dem Jodmethyl, doch trat sehr bald die krystallinische Ausscheidung der Verbindung ein.

Das in pulverig zusammengeballter Form erhaltene Jodid wurde nach dem Entfernen des überschüssigen Jodmethyls aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt in gelblich-weissen Blättchen erhalten.

Die Jodbestimmung ergab:

0,1805 gr Substanz lieferten 0,1655 gr Ag J.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{22}H_{35}N_3)$, $3CH_3J$.	
J: 49,63	49,54

Die Verbindung ist in Wasser und heissem Alkohol leicht, in kaltem absolutem Alkohol schwer, und in Aether unlöslich.

VII.

Zersetzung der Aethyljodidverbindung der Methylchloroformbase.

Da sich die Basen in ihrem Verhalten dem Piperidin so ähnlich zeigten, so war es von Interesse, zu erfahren, ob auch die Zersetzung der Alkyljodidverbindungen der Basen denselben Weg gehen würde, wie die der Piperidin-Alkyljodide.

Bekanntlich erhielt *Hofmann*[7]) durch Entjodung des Dimethylpiperidinjodids

$$(C_5H_{10})^{II}(CH_3)_2NJ$$

das Hydroxyd des Dimethylpiperylammoniums

$$(C_5H_{10})^{II}(CH_3)_2NOH$$

und aus diesem das Dimethylpiperidin selbst.

Wie *Ladenburg*[8]) und *Merling*[9]) zeigten, trat hierbei Sprengung des Piperidinringes ein.

Das Dimethylpiperidin verbindet sich nun wieder mit Jodmethyl zu Ammoniumjodid

$$C_5H_9(CH_3)_3NJ$$

und dieses spaltet durch Destillation mit Alkali den Stickstoff als Trimethylamin ab und liefert den Kohlenwasserstoff Piperylen.

Trat nun bei der Alkyljodidverbindung der Base die analoge Zersetzung ein, so musste man von der Aethyljodidverbindung der Methylchloroformbase

$$CH_3C(NC_5H_{10})\cdot C_2H_5J]_3$$

zu dem Hydroxyd, einer dem Dimethylpiperidin entsprechenden Base von der Form:

$$CH_3C[(NC_5H_{10})\cdot C_2H_5OH]_3$$

kommen und aus ihm die Base selbst

$$CH_3C[(NC_5H_{10})\cdot C_2H_5]_3 \text{ erhalten.}$$

Diese musste sich nun wieder mit Alkyljodid verbinden lassen zu $CH_3C(NC_5H_{10})C_2H_5\cdot C_2H_5J]_3$ und letzteres hätte sich wieder in die dem Trimethylamin entsprechende Base:

$$CH_3C\begin{cases}N(C_2H_5)_2\\ -N(C_2H_5)_2\\ N(C_2H_5)_2\end{cases}$$

mit Piperylen spalten lassen sollen *).

Der Versuch wurde mit der Aethyljodidverbindung der Methylchloroformbase genau nach der von *Hofmann*[10]) gegebenen Vorschrift ausgeführt. Doch erfolgte, wie sich zeigen wird, die Zersetzung nicht in der erwarteten Weise.

10 gr des Jodids wurden in 100 Theilen Wasser gelöst und zu der schwach erwärmten Lösung frisch gefälltes Silberoxyd im Ueberschuss zugefügt. Nach dem Abfiltriren von dem gebildeten Ag J und überschüssigen Ag_2O wurde die stark alkalische Flüssigkeit auf etwa $^1/_4$ ihres ursprünglichen Volumens eingeengt und alsdann in einem Kölbchen der Destillation unterworfen. Bei etwa

*) Die schematische Darstellung der Zersetzung siehe am Schlusse.

100° ging der Haupttheil des Wassers über und alsdann bei weiterem Erhitzen eine ölige Flüssigkeit, die auf dem zuerst übergegangenen Wasser aufschwammen und beim Schütteln sich in demselben löste. Während der Destillation entwich ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas und wurde dasselbe in einer kleinen Vorlage mit Brom aufgefangen.

Die in Wasser gelöste Base wurde nun durch Zugabe von festem Aetzkali aus dem Wasser ausgeschieden und in einem Scheidetrichter von demselben getrennt. Die hierauf weiter durch Aetzkali getrocknete Base wurde nun, um sie zu reinigen und ihren Siedepunkt zu bestimmen, der Destillation unterworfen. Es zeigte sich hierbei, dass dieselbe bei 128° constant siedete und konnte dieser auffallend niedere Siedepunkt kaum der erwarteten Base angehören, da dieselbe doch 3 Aethylgruppen mehr als die bei 261° siedende Ausgangsbase enthielt und demgemäss höher sieden musste, trotz der Ringsprengung.

Es zeigte denn auch die Analyse des aus der Base erhaltenen, in schönen rotgelben Prismen krystallisirenden Platinsalzes, dass Aethylpiperidin vorlag, womit auch der Siedepunkt 128° übereinstimmte.

Da das bei der Destillation entwickelte Gas von Brom absorbirt worden war, so musste ein ungesättigter Kohlenwasserstoff sich gebildet haben und als Bromid neben dem überschüssigen Brom in der Vorlage enthalten sein.

Der Inhalt der Vorlage wurde daher durch tagelanges Stehenlassen unter dem Vacuumexsiccator vollkommen von dem überschüssigen Brom befreit, wobei eine gelbliche, ölige scharfriechende Flüssigkeit übrig blieb. Da die Menge derselben sehr gering war, wurde der Siedepunkt derselben nach der *Pawlewski*'schen Methode[1]) bestimmt und gefunden, dass dieselbe unter Zersetzung bei 200° siedete. Es schien demnach Acetylidentetrabromid vorzuliegen; eine Analyse war wegen der geringen Menge der Flüssigkeit nicht möglich.

Es hatte demnach die Zersetzung der Jodidverbindung nicht in der erwarteten Richtung stattgefunden, sondern die Spaltung war derart erfolgt, dass, ohne Sprengung des Piperidinringes, die äthylirten Piperidinreste sich abgespalten hatten, unter Bildung von Aethylpiperidin, während der Säurerest, anstatt, wie zu erwarten gewesen wäre, die Säure zurückzubilden, einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich Acetylen, gebildet hatte.

Literatur.

[1]) Journal f. pract. Chemie N. F. 36. 126.
Im Auszug B. B. XX. Ref. 629.

[2]) Onufrowicz B. B. XVII. 833.

[3]) B. B. XIV. 1467.

[4]) Die Chlorbestimmung wurde nach der Methode von Wallach gemacht: Z. f. analyt Chemie 22. 269.

[5]) B. B. XXI. 1578.

[6]) B. B. XXI. 1586.

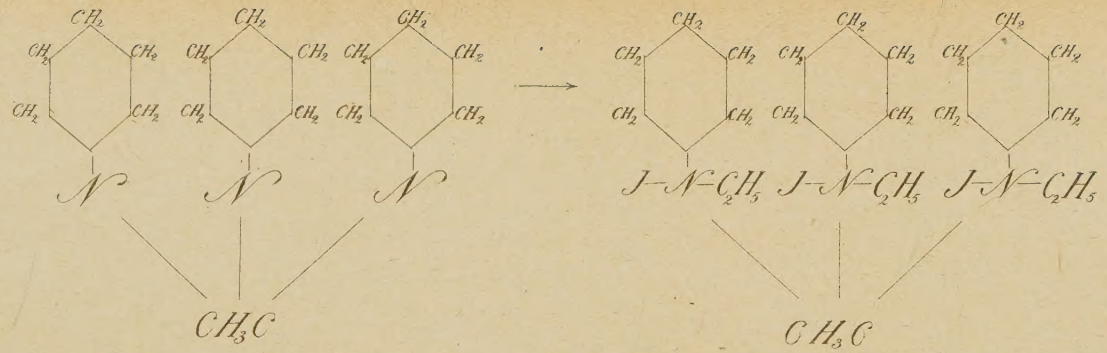
[7]) B. B. XIV. 660.

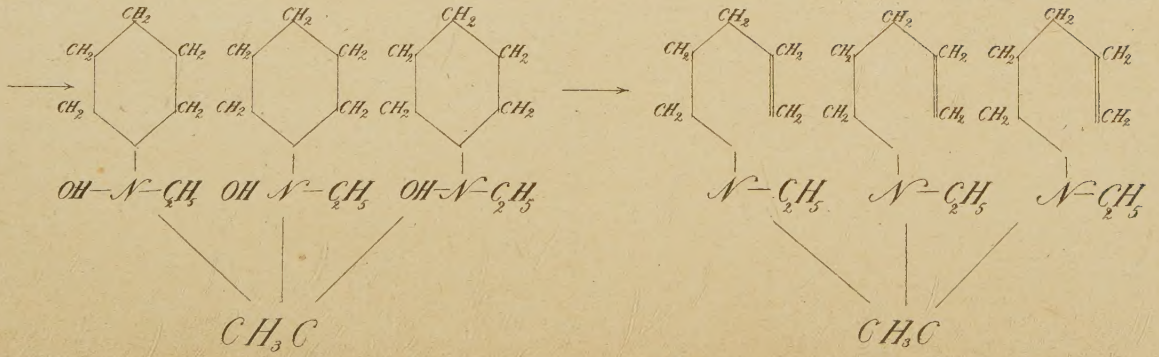
[8]) B. B. XVI. 2058.

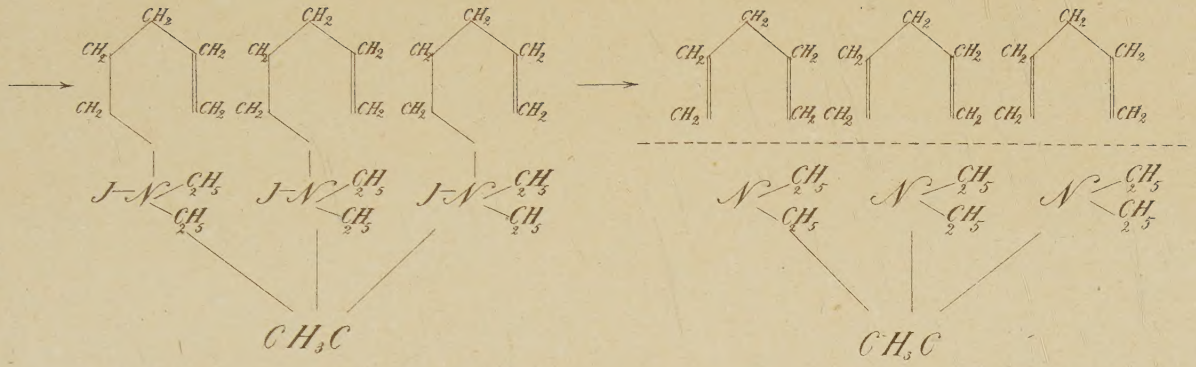
[9]) B. B XIX. 2628.

[10]) A. 78. 263.

[11]) B. B. XIV. 89.


CH2
CH2
CH2
CH2
CH2
CH2
N
J–N–C2H5
CH3C


CH2
CH2
CH2
CH2
CH2
CH2
OH–N–C2H5
N–C2H5
CH3C



$$= CH_3C\begin{cases} N(C_2H_5)_2 \\ N(C_2H_5)_2 \\ N(C_2H_5)_2 \end{cases} + 3\,(CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2)$$